

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 33 14 019 C3

Cov. US 4,666,983

⑯ Int. Cl. 5:
B 01 J 20/26
C 08 J 3/24
C 08 L 33/02

DE 33 14 019 C3

- | | |
|---|------------------|
| ⑯ Aktenzeichen: | P 33 14 019.7-43 |
| ⑯ Anmeldetag: | 18. 4. 83 |
| ⑯ Offenlegungstag: | 12. 1. 84 |
| ⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: | 25. 10. 90 |
| ⑯ Veröffentlichungstag
des geänderten Patents: | 19. 6. 97 |

Patentschrift nach Einspruchsverfahren geändert

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

19.04.82 JP P63905-82

⑯ Patentinhaber:

Nippon Shokubai Co., Ltd., Osaka, JP

⑯ Vertreter:

Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 22767 Hamburg

⑯ Erfinder:

Tsubakimoto, Tsuneo, Toyonaka, Osaka, JP;
Shimomura, Tadao, Toyonaka, Osaka, JP; Irie,
Yoshio, Nishinomiya, Hyogo, JP

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS	28 13 634
DE-OS	27 40 169
US	40 76 663
US	40 43 952
EP	00 83 022 B1
EP	00 26 988 A1

JP 81-84 632, engl. Übersetzung Beyer, Lehrbuch d.
org. Chemie, 19. Aufl., 1981, S. 243-244;

⑯ Absorbierendes Mittel

⑯ Absorbierendes Mittel, erhalten durch Vermischen und
Umsetzen von 100 Gew.-teilen eines absorbierenden carboxygruppenhaltigen Harzpulvers mit 0,001 bis 10 Gew.-teilen
eines mehrwertigen Alkohols unter Vernetzung mindestens
der oberflächennahen Moleküllketten des absorbierenden
Harzpulvers.

DE 33 14 019 C3

Beschreibung

Aus der EP-A 0 026 988 ist ein elastisches, nachgiebiges, stoßaufnehmendes bzw. stöhdämpfendes Material bekannt, welches das Reaktionsprodukt eines Ppropfcopolymers aus hydrolysiertem Stärke und Polyacrylnitril mit einem mehrwertigen Alkohol ist. Dieses Material w ist zwar hinsichtlich der Elastizität, der Nachgiebigkeit und der Stoßdämpfung sehr gute Eigenschaften auf, es ist jedoch zur Absorption von Flüssigkeiten schlecht geeignet.

Weiterhin wurden bereits Versuche unternommen, absorbierende Harze als Komponenten für Hygieneartikel zur Absorption von Körperflüssigkeiten, wie Damenbinden und Papierwindeln, zu verwenden. Derartige absorbierende Harze umfassen beispielsweise ein Hydrolysat eines Stärke/Acrylnitril-Ppropfcopolymeren, ein Neutralisationsprodukt eines Stärke/Acrysäure-Ppropfcopolymeren, ein Verseifungsprodukt eines Vinylacetat/Acrylatester-Copolymeren, ein Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren, ein Hydrolysat eines Acrylamidcopolymeren, vernetzte Produkte der vorstehenden Copolymeren, selbstvernetzendes Poly-(natriumacrylat) welches durch Phasenumkehrsuspensionspolymerisation erhalten wurde, sowie Vernetzungsprodukte eines teilweisen Neutralisationsproduktes von Polyacrylsäure.

So ist aus der DE-OS 28 13 634 ein absorbierendes Harz bekannt, das aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuremonomeren, einem Acrylsäureester und einem Acrylsäure- oder Methacrylsäurenitril oder -amid besteht. Wie dieses weisen aber alle bekannten absorbierenden Harze den Nachteil auf, daß ihr Absorptionsverhältnis weit niedriger ist als das von lockerem Zellstoff und Papier. Wenn beispielsweise Urin auf eine Papierwindel ausgeschieden wird, die ein derartiges bekanntes absorbierendes Harz enthält, bleibt der Urin während einiger Zeit mit der Haut in Berührung, was für den Benutzer unangenehm ist. Dies beruht darauf, daß die Windel nur eine geringe Menge Urin absorbieren kann. Es dauert dann einige Zeit, bevor sich die Windel wieder trocken anfühlt. Deshalb wurden verschiedene Versuche unternommen, um die Oberfläche des Harzes durch Verkleinerung der Teilchengröße oder durch Überführung desselben in Granulate oder Flocken zu erhöhen. Nachteilig hierbei ist, daß bei einer Verkleinerung der Teilchengröße des absorbierenden Harzes beim Kontakt mit dem Urin "Fischauge" gebildet werden, was die Geschwindigkeit der Urinabsorption herabsetzt. Falls das absorbierende Harz in Granulatform eingesetzt wird, bildet jedes der Granulat ein "Fischauge" und auch hier verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Absorption. Die Verwendung eines absorbierenden Harzes in Flockenform erhöht die Geschwindigkeit der Absorption zwar in einem gewissen Ausmaß, jedoch nicht ausreichend. Weiterhin ist auch die Menge der absorbierten Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand durch das flockenförmige Harz gering, weil es im allgemeinen ein niedriges Molekulargewicht hat, um die Herstellung der Flecken zu vereinfachen. Ferner sind flockenförmige Harze notwendigerweise voluminos und erfordern viel Raum zum Transport und zur Lagerung. Dies ist wirtschaftlich nachteilig.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein absorbierendes Mittel mit einer hohen Absorptionsgeschwindigkeit und einem großen Absorptionsvermögen im Gleichgewichtszustand zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch ein absorbierendes Mittel mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Das Harz für das erfundungsgemäße absorbierende Mittel muß Carboxylgruppen aufweisen. Es kann beispielsweise mindestens ein Harz aus Hydrolysaten von Stärke/Acrylnitril-Ppropfcopolymeren, teilweisen Neutralisationsprodukten von Stärke/Acrysäure-Ppropfcopolymeren, Verseifungsprodukten von Vinylacetat/Acrylester-Copolymeren, Hydrolysaten von Acrylnitrilcopolymeren, Hydrolysaten von Acrylamidcopolymeren, vernetzten Produkten der vorstehenden Copolymeren, teilweisen Neutralisationsprodukten der Polyacrylsäure und vernetzten teilweisen Neutralisationsprodukten der Polyacrylsäure verwendet werden. Harze mit einer vernetzten Struktur sind geeignet.

Die bevorzugten absorbierenden Harze, die zur Herstellung der erfundungsgemäßen absorbierenden Mittel eingesetzt werden, sind nachfolgend unter (1) bis (5) aufgeführt.

- (1) Polymere vom Alkaliacrylattyp, welche durch Copolymerisieren von 100 Gew.-teilen eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, bestehend aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% eines Alkaliacrylates, sowie 0 bis 5 Gew.-teilen eines vernetzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von mindestens 20 Gew.-% und durch Trocknen des erhaltenen gelartigen wasserhaltigen Polymeren unter Erhitzen erhalten wurden.
- (2) Absorbierende Harze, die durch Dispergieren einer wäßrigen Lösung der Acrylsäure und/oder eines Alkaliacrylates mit einem Gehalt eines wasserlöslichen radikalischen Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls eines vernetzbaren Monomeren in einem alicyclischen und/oder aliphatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels mit einem HLB-Wert von 3 bis 12 und Behandlung des Gemisches mittels Suspensionspolymerisation erhalten wurden.
- (3) Verseifungsprodukte von Copolymeren von Vinylestern und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten.
- (4) Absorbierende Harze, die in wäßrigem Medium durch Polymerisation von Stärke und/oder Cellulose, einem Monomeren mit Carboxylgruppen oder mit bei der Hydrolyse zur Bildung von Carboxylgruppen fähigen Gruppen und gegebenenfalls einem vernetzenden Monomeren sowie erforderlichenfalls Hydrolyse des erhaltenen Polymeren gewonnen wurden.
- (5) Absorbierende Harze, die durch Umsetzung einer alkalischen Substanz mit einem Copolymeren vom Maleinsäureanhydridtyp, das aus Maleinsäureanhydrid und mindestens einem Monomeren aus der Gruppe von α -Olefinen und Vinylverbindungen aufgebaut ist, und erforderlichenfalls Umsetzung des Reaktionsproduktes mit einer Polyepoxyverbindung erhalten wurden.

Es gibt keine besondere Begrenzung hinsichtlich der Anzahl von Carboxylgruppen, die das absorbierende

Harz aufweisen soll V¹⁰ zugswise sind aber mindestens 0,01 Äquivalent Carboxylgruppen auf 100 g des absorbierenden Harzes vorhanden. Im Fall ein s teilweisen Neutralisationsproduktes der Polyacrylsäur¹⁵ tritt beispielsweise der Anteil des nichtneutralisierten Teiles vorzugsweis 1 bis 50 Mol-%.

Es gibt keine spezielle Beschränkung hinsichtlich der Teilchenform des absorbierenden Harzes, das zur Herstellung des erfundungsgemäßen absorbierenden Mittels eingesetzt wird. Das absorbierende Harz kann in Form von Kugelchen, die durch Phasenumkehrspolymerisation erhalten wurden, von Flocken, welche durch Trommeltrocknung erhalten wurden, oder von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Pulverisierung der Harzmasse erhalten wurden, vorliegen. Unter dem Gesichtspunkt der Absorptionsgeschwindigkeit sind die Teilchen des absorbierenden Harzes vorzugsweise klein.⁵

Bevorzugt beträgt der Anteil derjenigen Teilchen, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm hindurchgehen, mindestens 70 Gew.-%. Wenn der Anteil weniger als 70 Gew.-% beträgt, nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit ab.¹⁰

Das im Rahmen der Erfindung eingesetzte Vernetzungsmittel ist ein mehrhaltiger Alkohol.

Spezielle Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Diethyenglykol, Triethylenglykol, Polyethyenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen/Oxypropylene-Blockcopolymer, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit.¹⁵

Die erfundungsgemäß eingesetzte Menge des Vernetzungsmittels hängt von der Art des absorbierenden Mittels ab. Im allgemeinen beträgt sie 0,001 bis 10 Gew.-teile auf 100 Gew.-teile des absorbierenden Harzes. Falls eine Menge von 10 Gew.-teilen überschritten wird, vernetzt das Harz zu stark und das erhaltene Produkt hat ein niedriges Absorptionsverhältnis. Falls der Wert andererseits weniger als 0,001 Gew.-teile beträgt, erfolgt keine Vernetzung.²⁰

Zur Herstellung des erfundungsgemäßen absorbierenden Mittels werden das absorbierende Harzpulver und das Vernetzungsmittel durch bekannte Mischer, wie V-förmige Drehmischer, Bandmischer, Schneckenmischer, rotierende Scheibenmischer und Wirbelschichtmischer, vermischt.²⁵

Die Umsetzung zwischen den Carboxylgruppen des absorbierenden Harzpulvers und dem Vernetzungsmittel kann bei Raumtemperatur stattfinden.

Zur Beschleunigung der Reaktion wird es jedoch üblicherweise bevorzugt, die Vernetzung in der Wärme durchzuführen. Die Höhe der Temperatur beträgt überlicherweise 90 bis 300°C, vorzugsweise 120 bis 250°C.³⁰

Bekannte Trockner oder Heizöfen können zur Wärmebehandlung des Gemisches aus absorbierendem Harzpulver und Vernetzungsmittel verwendet werden. Als Beispiele können hier zum Röhren eingerichtete Trog-trockner, Drehtrockner, rotierende Scheibentrockner, Knettrockner, Wirbelschichttrockner, pneumatische Förder-trockner und Infrarottrockner genannt werden.³⁵

Das Mischen und die Wärmebehandlung können auch gleichzeitig in Mischern, die erwärmt werden können, durchgeführt werden. Umgekehrt sind auch ein gleichzeitiges Vermischen und eine Wärmebehandlung in einer Wärmebehandlungsvorrichtung möglich, falls diese eine Rührreinrichtung enthält.⁴⁰

Das absorbierende Mittel gemäß der Erfindung, das in der vorstehenden Weise erhalten wurde, weist verschiedene Vorteile gegenüber den bekannten üblichen absorbierenden Harzen auf. Das absorbierende Mittel gemäß der Erfindung kann mit niedrigen Kosten nach industriell einfachen Verfahren hergestellt werden, die ein Vermischen des absorbierenden Harzes mit dem Vernetzungsmittel und deren Umsetzung umfassen. Da dieses Mittel für Fischaugenbildung weniger anfällig ist als die bekannten absorbierenden Harze, hat es eine hohe Absorptionsgeschwindigkeit. Ferner neigt das absorbierende Harz gemäß der Erfindung praktisch kaum zum Zusammenbacken bei der Feuchtigkeitsabsorption.⁴⁵

Das absorbierende Mittel gemäß der Erfindung kann als Absorptionsmittel für Papierwindeln, Damenbinden und dgl. verwendet werden. Es gibt aber auch zahlreiche weitere Anwendungen dafür, beispielsweise kann es als Ausflockungsmittel für Schlämme, als Taubildungshemmer für Baumaterialien, als Wasserrückhaltemittel für die Landwirtschaft und den Gartenbau sowie als Trocknungsmittel eingesetzt werden.⁵⁰

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Falls nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die Prozentsätze und Teile in den Beispielen auf das Gewicht.⁵⁵

Beispiel 1

4000 Teile einer 43%-igen wässrigen Lösung eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, das aus 74,95 Mol-% Natriumacrylat, 25 Mol-% Acrylsäure und 0,05 Mol-% Trimethylolpropantriacylat aufgebaut war, wurden in Gegenwart von 0,6 Teilen Ammoniumpersulfat als Polymerisationskatalysator und 0,2 Teilen Natriumhydrogensulfit als Promotor unter Stickstoffatmosphäre bei 55 bis 80°C polymerisiert. Das erhaltene gelartige wasserhaltige Polymere wurde in einem Heißlufttrockner bei 180°C getrocknet und durch einen Vibrationspulverisator pulverisiert, so daß Teilchen erhalten wurden, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 149 µm hindurchgingen (Pulver A), und Teilchen, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm (Pulver B) hindurchgingen.⁶⁰

0,3 Teile Glycerin wurden 100 Teilen des Pulvers A zugesetzt und durch einen Schneckenmischer eingemischt. Das Gemisch wurde dann durch einen Drehscheibentrockner wärmebehandelt. Im vorliegenden Beispiel wurde das Gemisch in einer Dicke von 1 cm auf eine mit einer Heizvorrichtung auf 220°C erhitze Scheibe gebracht und während 15 min erhitzt, während es durch einen Schaber bewegt wurde. Auf diese Weise wurde das Absorptionsmittel (1) erhalten. Das Pulver (B) wurde in der gleichen Weise wärmebehandelt, was zum Absorptionsmittel (2) führte. Am Ende der Erhitzungsphase von 15 min hatten diese beiden Absorptionsmittel eine Temperatur von 210°C.⁶⁵

0,2 g jedes dieser Absorptionsmittel wurden in gleicher Weise in je einen Beutel ähnlich einem Teebeutel

DE 33 14 019 C3

(40 mm x 150 mm) gegeben und in ein 99%-ige Salzlösung eingetaucht. Jeweils nach 30 s und 10 min wurde das Gewicht des Absorptionsmittels bestimmt. Das Absorptionsverhältnis des Absorptionsmittels wurde nach der folgenden Gleichung berechnet, wobei das Gewicht des leeren Beutels (inschließlich der von ihm allein absorbierten Flüssigkeit) als Leerwert berücksichtigt wurde.

$$5 \quad \text{Absorptionsverhältnis} = \frac{\text{Gewicht nach der Absorption (g)} - \text{Leerwert (g)}}{\text{Gewicht des Pulvers (g)}}$$

10 Das Auftreten oder das Fehlen von Fischäugen wurde ermittelt, indem eine geringe Menge des Absorptionsmittels auf einen mit Wasser angefeuchteten Papierbogen getropft und der sich daraufhin einstellende Zustand des Absorptionsmittels beobachtet wurde.

15 Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten. Sie zeigt, daß das Absorptionsverhältnis der Absorptionsmittel (1) und (2) im Vergleich zu den Pulvern A und B signifikant verbessert ist.

Beispiel 2

20 Die Absorptionsmittel (3) bis (10) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch anstelle von Glycerin die folgenden mehrwertigen Alkohole jeweils dem Pulver A zugesetzt wurden.

Polyethyenglykol
(durchschnittliches Molekulargewicht 300) (für Absorptionsmittel (3)),

25 Polyethyenglykol
(durchschnittliches Molekulargewicht 400) (für Absorptionsmittel (4)),

Polyethyenglykol
(durchschnittliches Molekulargewicht 600) (für Absorptionsmittel (5)),

30 Triethanolamin
(für Absorptionsmittel (6)),

Sorbitanmonolaurat
(für Absorptionsmittel (7)),

Polyoxyethylensorbitanmonostearat
(für Absorptionsmittel (8))

35 Trimethylolpropan
(für Absorptionsmittel (9)) und

Sorbit
(für Absorptionsmittel (10)).

Am Ende der Wärmehandlung von 15 min hatten sämtliche Absorptionsmittel eine Temperatur von 210°C.

40 Die Eigenschaften der Absorptionsmittel (3) bis (10) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet.
Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle enthalten.

Beispiel 3

45 Ein mit Rührstab, Stickstoffeinleitungsrohr und Thermometer ausgerüstetes Reaktionsgefäß wurde mit 50 Teilen Maisstärke, 200 Teilen Wasser und 1000 Teilen Methanol beschickt. Die Materialien wurden dann bei 50°C während 1 h unter Stickstoff gerührt. Das Gemisch wurde auf 30°C abgekühlt, und anschließend wurden 25 Teile Acrylsäure, 75 Teile Natriumacrylat, 0,5 Teile Methylenbisacrylamid, 0,1 Teile Ammoniumpersulfat als Polymerisationskatalysator und 0,1 Teile Natriumhydrogensulfit als Promotor zugesetzt. Die Materialien wurden bei 60°C während 4 h umgesetzt, worauf eine weiße Suspension erhalten wurde.

50 Die weiße Suspension wurde abfiltriert, und das erhaltene Pulver wurde mit einem Wasser-Methanol-Gemisch (Gewichtsverhältnis 2 : 10) gewaschen. Es wurde bei 60°C unter verringertem Druck während 3 h getrocknet, pulverisiert und durch ein Drahtnetz mit einer Maschenweite von 149 µm gesiebt, wobei die hindurchgehenden Teilchen das Pulver C bildeten.

55 1 Teil Glycerin wurde 100 Teilen des Pulvers C zugesetzt und damit auf einem Drehscheibenmischer vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde während 10 min mit Heißluft von 200°C in einem Wirbelschichttrockner wärmebehandelt, so daß das Absorptionsmittel (11) erhalten wurde. Wenn es aus dem Trockner genommen wurde, hatte es eine Temperatur von 180°C. Die Eigenschaften des Absorptionsmittels (11) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Beispiel 4

60 0,8 Teile Benzoylperoxid wurden als Polymerisationsinitiator einem Gemisch aus 60 Teilen Vinylacetat und 40 Teilen Methacrylat zugesetzt. Das Gemisch wurde in 300 Teilen Wasser, das 3 Teile eines teilweise verseiften Polyvinylalkohols und 10 Teile Natriumchlorid enthielt, dispergiert. Die Dispersion wurde bei 65°C während 6 h einer Suspensionspolymerisation unterworfen. Das Polymerisationsprodukt wurde abfiltriert und getrocknet. Auf diese Weise erhielt man das Copolymer. Das Copolymer wurde verseift, gewaschen, getrocknet, pulverisiert und gesiebt, so daß Teilchen erhalten wurden, welche durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm

hindurchgingen. Diese bildeten das Pulver D.

1 Teil Trimethylolpropan wurde 100 Teilen des Pulvers D zugesetzt. Das Gemisch wurde in einen Bandmischer gegeben, dessen Mantel mittels einer Heizvorrichtung auf 230°C erhitzt worden war, und während 15 min sowohl vermischt als auch wärmebehandelt, wobei das Absorptionsmittel 1 (12) erhalten wurde. Am Ende der Wärmebehandlung von 15 min hatte das Absorptionsmittel (12) eine Temperatur von 210°C. Die Eigenschaften des Absorptionsmittels (12) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Beispiel 5

Ein Reaktor wurde mit 300 Teilen n-Hexan beschickt, indem anschließend 0,7 Teile Sorbitanmonostearat gelöst wurden. Eine durch Auflösung von 30 Teilen Acrylsäure in 40 Teilen Wasser, Neutralisation der Lösung mit 12,5 Teilen Natriumhydroxid und weiterem Auflösen von 0,05 Teilen Kaliumpersulfat erhaltene wäßrige Monomerlösung wurde in der n-Hexan-Lösung dispergiert und bei 65°C während 5 h unter einem Stickstoffstrom polymerisiert. Nach der Polymerisation wurde das Produkt unter verringertem Druck getrocknet, was zur Bildung des Pulvers E führte.

1 Teil Polyethylenglykol 300 wurde 100 Teilen des Pulvers E zugesetzt und in einem V-förmigen Mischer vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde dann dünn auf einen Bandförderer gebracht und zur Wärmebehandlung durch einen Infrarottrockner geführt, so daß das Absorptionsmittel (13) erhalten wurde. Die durchschnittliche Heizzeit betrug 4 min. Am Austritt aus dem Trockner hatte das Absorptionsmittel (13) eine Temperatur von 230°C.

Die Eigenschaften des Absorptionsmittels (13) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Beispiel 6

154 Teile Isobutylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymer, 64 Teile Natriumhydroxid und 398 Teile Wasser wurden vermischt und unter Röhren für 2 h auf 90°C erhitzt, um eine einheitliche wäßrige Lösung herzustellen. Dann wurden der wäßrigen Lösung 2,5 Teile Glycerindiglycidylether zugesetzt. Nach dem Vermischen wurde das Gemisch in eine Wanne gegossen. Die Wanne wurde in einen auf 110°C erhitzten Heißluftofen gebracht, um die Vernetzungsreaktion einzuleiten. Das Produkt wurde getrocknet, pulverisiert und gesiebt. Man erhielt Teilchen, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm hindurchgingen. Diese bildeten das Pulver F.

100 Teile des Pulvers F und 0,5 Teile Polyethylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht 400) wurden kontinuierlich in einen mit einer Heizvorrichtung auf 220°C erhitzten Flügeltrockner zur Vermischung und Wärmebehandlung zugeführt, wodurch das Absorptionsmittel (14) erhalten wurde. Die durchschnittliche Verweilzeit im Flügeltrockner betrug 10 min. Am Austritt des Flügeltrockners hatte das Absorptionsmittel (14) eine Temperatur von 210°C.

Die Eigenschaften des Absorptionsmittel (14) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Vergleichsbeispiel 1

Die gleiche Polymerisation wie in Beispiel 1 wurde durchgeführt, wobei jedoch 2 Teile Glycerin der wäßrigen Lösung des Monomeren vom Acrylsäuresalztyp zugesetzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde getrocknet, pulverisiert und gesiebt. Die Teilchen, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 149 µm hindurchgingen, bildeten das Pulver G. Das Pulver G wurde auf eine Scheibe aus rostfreiem Stahl gebracht und in einem Heißlufttrockner während 15 min bei 200°C wärmebehandelt. Dadurch wurde das Vergleichsabsorptionsmittel (1) erhalten. Nach der Entnahme aus dem Trockner hatte das Vergleichsabsorptionsmittel (1) eine Temperatur von 190°C.

Die Eigenschaften des Pulvers G und des Vergleichsabsorptionsmittels (1) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Vergleichsbeispiel 2

Das in Beispiel 1 erhaltene gelartige wasserhaltige Polymere wurde in würfelförmige Stücke geschnitten, wobei jede Kante etwa 3 mm lang war. 100 Teile der geschnittenen Würfel wurden gut mit 0,5 Teilen Glycerin vermischt. Das Gemisch wurde getrocknet, in einer Vibrationsmühle pulverisiert und durch ein Drahtnetz mit einer Maschenweite von 149 µm gesiebt, wobei die hindurchgehenden Teilchen das Pulver H bildeten.

Das Pulver H wurde auf eine Scheibe aus rostfreiem Stahl gegeben und in einem Heißlufttrockner während 15 min bei 200°C wärmebehandelt, so daß das Vergleichsabsorptionsmittel (2) erhalten wurde. Nach der Entnahme aus dem Trockner hatte das Vergleichsabsorptionsmittel (2) eine Temperatur von 190°C.

Die Eigenschaften des Pulvers H und des Vergleichsabsorptionsmittels (2) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Tabelle

		Absorptionsverhältnis nach 30 s	nach 10 min	Ausbildung von Fisch- augen (*)	
5					
10					
15	Bei- spiel 1	Pulver A Pulver B Absorptions- mittel (1) Absorptions- mittel (2)	41 31 62 50	60 62 67 70	X X ◎ ◎
20		Absorptions- mittel (3) Absorptions- mittel (4)	60 61	70 71	◎ ◎
25		Absorptions- mittel (5)	59	69	◎
30	Bei- spiel 2	Absorptions- mittel (6) Absorptions- mittel (7) Absorptions- mittel (8)	60 59 62	70 70 72	◎ ◎ ◎
35		Absorptions- mittel (9) Absorptions- mittel (10)	60 58	70 72	◎ ◎
40	Bei- spiel 2	Pulver C	25	35	X
45		Absorptions- mittel (11)	40	42	○
50	Bei- spiel 3	Pulver D	28	48	X
55	Bei- spiel 4	Absorptions- mittel (12)	43	52	○
60					
65					

Tabelle

		<u>Absorptionsverhältnis</u> nach 30 s nach 10 min		<u>Ausbildung von Fisch- augen (*)</u>	
Bei- spiel 5	Pulver E	25	38	X	10
	Absorptions- mittel (13)	48	60	◎	15
Bei- spiel 6	Pulver F	23	33	X	20
	Absorptions- mittel (14)	40	52	◎	25
Ver- gleichs- bei- spiel 1	Pulver G	33	45	X	30
	vergleichsabsorp- tionsmittel (1)	35	40	Δ	35
Ver- gleichs- bei- spiel 2	Pulver H	38	58	X	40
	vergleichsabsorp- tionsmittel (2)	42	54	Δ	45

(*) Die Ausbildung von Fischaugen wurde in folgender Weise bewertet:

◎ : Keine Fischaugen gebildet.

Δ : Fischaugen bildeten sich nur schwer aus.

X : Fischaugen gebildet.

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Absorptionsmittel gemäß der Erfindung keine Fischaugen bilden und ein hohes Absorptionsverhältnis und eine hohe Absorptionsgeschwindigkeit aufweisen. Falls der mehrwertige Alkohol der wäßrigen Monomerlösung (Vergleichsbeispiel 1) oder einem gelartigen wasserhaltigen Polymer mit einer größeren Teilchengröße als derjenigen der Pulverteilchen (Vergleichsbeispiel 2) zugesetzt wurde, trat ein Effekt ein, der im Gegensatz zum Erwarteten stand oder höchstens gering war.

Patentansprüche

1. Absorbierendes Mittel, erhalten durch Vermischen und Umsetzen von 100 Gew.-teilen eines absorbierenden carboxylgruppenhaltigen Harzpulvers mit 0,001 bis 10 Gew.-teilen eines mehrwertigen Alkohols unter Vernetzung mindestens der oberflächennahen Molekülketten des absorbierenden Harzpulvers.
2. Absorbierendes Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige absorbierende Harz aus einem Polymeren vom Alkaliacrylattyp besteht, welches durch Copolymerisieren von 100 Gew.-teilen eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, bestehend aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% eines Alkaliacrylates, sowie 0 bis 5 Gew.-teilen eines vernetzbaren Monomeren in einer wäßrigen Lösung in einer Monomerkonzentration von mindestens 20 Gew.-% und durch Trocknen des erhaltenen gelartigen wasserhaltigen Polymeren unter Erhitzen erhalten wurde.
3. Absorbierendes Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Harzpulver mindestens 70 Gew.-% an Teilchen enthält, welche durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm hindurchgehen.
4. Absorbierendes Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Umsetzen des absorbierenden Harzpulvers mit dem mehrwertigen Alkohol bei 90 bis 300°C erhalten wurde.

- Leerseite -